

Sie ist auch anwendbar auf Verbindungen, die ausser Schwefel zugleich Blei enthalten und in vielen anderen Fällen. Sie muss auch anwendbar sein zur Bestimmung des Phosphors in phosphorhaltigen Kohlenstoffverbindungen, im Allgemeinen zur Bestimmung aller Grundstoffe, welche von Salpetersäure zu Producten oxydirt werden, welche mit Bleioxyd feuerbeständige Verbindungen geben.

(Mulder scheik. Antee kn. 1, 3, p. 136.)

### LXIII.

#### Notizen.

#### 1) Asparaginsäure und Glutaminsäure, Zersetzungsproducte des Legumins beim Kochen mit Schwefelsäure.

Von

H. Ritthausen.

(Vorläufige Mittheilung.)

Bei Mittheilung von Untersuchungen über das Legumin und Conglutin (dies. Journ. **103**, 65—85, 193—216, 273—277) erwähnte ich auch eines Zersetzungsproducts derselben (**103**, 233—238), einer Nhaltigen Säure von der Zusammensetzung:

C	39,46
H	6,14
N	12,04
O	42,36

welche ich, vorbehaltlich weiterer Untersuchung, Legaminsäure nannte.

Nachdem ich nun diese Untersuchung, welche zur Zeit der Publication der bis dahin gewonnenen Resultate für einige Zeit unterbrochen wurde, vor einiger Zeit wieder aufgenommen habe, erkannte ich, dass die Legaminsäure ein Gemisch von 2 Aminsäuren sei, die von einander zu trennen, allmählich gelang.

Die *eine* dieser Säuren, welche in *schönen, stark glänzenden rhombischen Prismen*, oder auch in *Blättern* krystallisirt, ist nach zahlreichen Analysen der freien Säure, des sehr charakteristischen, schwerlöslichen Cu-salzes, ferner des Ba- und

Ag-salzes nichts anderes als *Asparaginsäure*,  $C_4H_7NO_4$ . Durch Zersetzung derselben mit salpetriger Säure wurde eine Säure gewonnen, die in ihren *Reactionen mit der Aepfelsäure übereinstimmt*.

Eine in Zusammensetzung und Eigenschaften mit der aus Legumin erhaltenen Säure übereinstimmende Substanz gewann Herr Dr. Kreusler, welcher auf meine Veranlassung hierauf bezügliche Untersuchungen anstellte, aus Eiereiweiss, Milch-Casein und einer Abkochung von Hornspänen mit Schwefelsäure, wonach es wenig zweifelhaft ist, dass auch aus *thierischen Proteinstoffen* Asparaginsäure entsteht.

Die *zweite Säure* krystallisirt constant in *sehr schönen, stark glänzenden rhombischen Tetraëdern*, erwies sich aber schliesslich als *Glutaminsäure*,  $C_5H_9NO_4$ , welche ich aus den Proteinkörpern des Weizenklebers und dem Conglutin der Lupinen, stets in *rhombischen Oктаëdern* krystallisirt erhalten habe.

Asparginsäure und Glutaminsäure sind homolog, ebenso die Aepfelsäure und Glutansäure, den Zersetzungsproducten der ersteren bei Einwirkung salpetriger Säure.

Da die ausführlichen Mittheilungen hierüber, ebenso die des Herrn Dr. Kreusler bald folgen werden, will ich nur noch bemerken, dass Herr Prof. G. vom Rath die Güte gehabt hat, die nothwendigen krystallographischen Bestimmungen auszuführen, deren Mittheilung gleichzeitig erfolgen wird.

Neben diesen beiden genannten Säuren scheint noch eine dritte vorhanden zu sein, mit deren Isolirung und Ermittlung ihrer Zusammensetzung und Eigenschaften ich noch beschäftigt bin.

Bonn, den 20. April 1869.

---

## 2) Ueber eine neue mit dem Toluidin isomere Base.

Rosenstiehl beschreibt (Compt. rend. t. 67, p. 45) eine neue, in einem von Coupier in den Handel gebrachten Toluidin, aufgefundene Base, zu deren Darstellung man folgendermassen verfährt.

Setzt man zu dem unter  $0^0$  C. abgekühlten Handelspro-

duct ein wenig Wasser, so erstarrt ein Theil der Masse, während ein anderer flüssig bleibt. Diese Flüssigkeit, welche zur Darstellung der neuen Base dient, wird in die Oxalsäureverbindung umgewandelt, welche man mit alkoholfreiem Aether behandelt. Ein Theil löst sich nicht und stellt reines oxalsaures Toluidin dar, der andere lösliche Theil ist eine in Aether, Alkohol und Wasser lösliche Oxalsäureverbindung, welche mit Natronlauge zersetzt eine flüssige Base liefert. Die Reinheit dieser Base wurde dadurch constatirt, dass dieselbe in die Chlorverbindung umgewandelt, diese durch fractionirte Krystallisation in 4 Portionen getrennt, und dann die Löslichkeit dieser Portionen in Wasser bestimmt wurde. Da diese für alle gleich war, so wurde das als ein Beweis für die Reinheit der Base angesehen.

Die neue Base über geschmolzener Pottasche rectificirt ist eine wasserhelle Flüssigkeit, die sich an der Luft nach und nach färbt. Sie riecht wie Toluidin. Spec. Gew. 1,0002, sie siedet bei 198° C. unter 744 Mm. Druck.

Die Formel derselben ist nach der Analyse, welche noch durch die des Oxamids controlirt wurde,  $C_7H_9N$ , also isomer mit dem Toluidin, und schlägt Vf. für die neue Base den Namen *Pseudotoluidin* vor. Dieselbe ist weder identisch mit dem Methylamin, welches bei 192° C., noch mit dem Benzylamin, welches bei 183° C. siedet.

Die Form und die Löslichkeit ihrer chlor- und oxalsauren Verbindung unterscheidet sie bedeutend von den entsprechenden Verbindungen des Toluidins; ebensowenig stimmen die Farbenreactionen der Lösungen dieser Salze mit denen des Toluidins überein.

Mit Arsensäure erhitzt giebt das Pseudotoluidin kein Roth; mischt man es jedoch mit krystallisirtem Toluidin, so entsteht eine rothe Farbe.

Mit Anilin gemischt giebt es mit Arsensäure eine dem Fuchsin ähnliche rothe Farbe, welche sich jedoch von den Salzen des Rosanilins durch die Löslichkeit ihrer Base in Aether, und durch grössere Löslichkeit der Salze in Wasser unterscheidet.

Da das Anilin des Handels weniger Anilin als früher,

aber mehr Pseudotoluidin enthält, so schliesst der Vf., dass auch die rothen Farbstoffe nicht mehr aus reinen Rosanilinsalzen bestehen, sondern ein Gemenge dieser, mit den aus Pseudotoluidin entstehenden Farbstoffen sind.

Werden die Salze des Pseudotoluidins mit Chlorkupfer gemischt auf Baumwolle gebracht, so geben sie ein violettes Schwarz, während die Salze des Anilins die Zeuge blauschwarz färben.

---

### 3) Verhalten des Zinkäthyls gegen Sauerstoff.

Wenn nach Frankland und Duppa (Journ. Chem. Soc. [2] 7, 33) Zinkäthyl in Aether gelöst mit trockenem Sauerstoff behandelt wird, so bilden sich dicke weisse Nebel, so lange erst die Hälfte des zur völligen Oxydation erforderlichen Gases absorbiert ist. Die Flüssigkeit beginnt dann trübe zu werden und setzt ein weisses Pulver ab, indem die andere Hälfte des Sauerstoffs verschluckt wird.

Setzt man im ersten Stadium vor vollendeter Oxydation Wasser hinzu, so entweicht Aethylhydrür, im zweiten Stadium hat Wasser gar keine Wirkung.

Das Product der ersten Einwirkung besteht in dem Zinkäthyläthylat,  $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 + \text{O} = \text{ZnC}_2\text{H}_5(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})$ , welches völlig in Aether löslich ist und durch Wasser in Zinkoxydhydrat, Alkohol und Aethylhydrür zerfällt.

Das Endproduct besteht in Zinkäthylat,  $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2$ , welches aus ersterem durch Absorption von noch O entsteht.

Wanklyn hat durch sein Zinkmethyljodid zuerst auf derartige Verbindungen aufmerksam gemacht und Buttlerow stellte das Zinkmethylomethylat ( $\text{ZnCH}_3(\text{CH}_3\text{O})$ ) in fast reinem Zustand dar. Dass er das Zinkmethylat (das Endproduct) nicht gewinnen konnte, beruht wahrscheinlich darin, dass das in seinen Versuchen angewandte Jodmethyl kein Lösungsmittel für das im ersten Stadium sich bildende Zinkmethylomethylat war.

---